



US4598034

Biblio Desc Claims Page 1 Drawing



Ferrite carriers for electrophotographic development

Patent Number: US4598034

Publication date: 1986-07-01

Inventor(s): HONJO TOSHIO (JP); SEKI YUKIO (JP)

Applicant(s): NIPPON IRON POWDER CO (JP)

Requested Patent: JP59048774

Application Number: US19850689400 19850107

Priority Number(s): JP19820158207 19820913

IPC Classification: G03G9/10; G03G9/00

EC Classification: G03G9/107, G03G9/107B

Equivalents: JP1668953C, JP62040705B

Abstract

A carriers for electrophotographic development which comprises essentially a disintegrated powder of granules consisting essentially of the compound represented by the formula $(MO)X(Fe_2O_3)Y$ in which M is at least one metal selected from the group consisting of Li, Zn, Cd, Cu, Co, and Mg, and X (mol)/Y (mol)

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(1)

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報 (A)

昭59-48774

⑯ Int. Cl.³
G 03 G 9/10

識別記号

府内整理番号
7265-2H

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ 電子写真現像用キヤリヤ

⑯ 発明者 関幸夫

柏市豊四季台1-1-17-505

⑯ 特願 昭57-158207

⑯ 出願人 日本鉄粉株式会社

⑯ 出願 昭57(1982)9月13日

柏市十余二217番地

⑯ 発明者 本庄俊夫

⑯ 代理人 弁理士 山下穰平

我孫子市泉38-2-304

明細書

1 発明の名称 電子写真現像用キヤリヤ

た形で使用される。しかしあかる処理を行なつても使用するに従い劣化現象をおこし電子写真はベタ墨部の中心の抜けたいわゆるエッジのきいた画質になりさらにカブリがでてくる。のみならず前者にあつてはつける抵抗に限界があり複写機の感光ドラムに傷が生じた場合にはバイアス電圧がリークするし、後者にあつて摩擦の場合も同様である。また後者にあつて摩擦の場合にはバイアス電圧がリークすることは少いが高抵抗になるためにエッジのきいた画質になる。又樹脂コートキヤリヤはコーティングを行う樹脂により樹脂特性が決つてしまふため特定のトナーとの組合せしか使用できないことになつてしまふ。

2 特許請求の範囲

一方キヤリヤとしてはフェライト($Mn \cdot Fe_2O_3$)を用いたものも知られているがこの種のフェライトも高抵抗であるためにエッジのきいた画質になつてしまふ。

式 $(MO)_X (Fe_2O_3)_X$

(式中 M は Li, Mn, Ni, Zn, Cd, Cu, Co、及び Mg からなる群から選ばれた 1 又は 2 以上の金属を表わす)

なる組成において X と Y のモル比 X/Y が 0.85 以下である造粒粉を用いた電子写真現像用キヤリヤ。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真現像用キヤリヤに関する。従来電子写真現像用キヤリヤとしては、逆元鉄粉、アトマイズ鉄粉、切削くず等を粉碎した粉を用いたものが知られている。しかしこの種のキヤリヤは抵抗値が低いためにバイアス電圧がリークしやすく電子写真には黒い線が入りその部分の文字が読めなくなってしまう。そこで実際には前記鉄粉に酸化処理又は樹脂コート処理を行なつて抵抗をもたせ

また上述した従来のキヤリヤのなかには残留磁化を有しキヤリヤ相互間で引き合いを起

かつ化学的変化が少ないと選択することであり、又品質を考慮すると電子写真用キャリヤとして適当な抵抗を有することが必要である。

こし現像剤の流れをさまたげるものがある。現像剤の流れがトナー濃度コントロール装置に大きな影響を与える機構では残留磁化の大小が大きな問題となる。

本発明は従来知られているキャリヤのこのような欠点を改良する目的でなされたものである。

本発明者は上記の目的を満足させるために幾多の検討を行つたところ以下の事項が明らかになつた。キャリヤの劣化現象は、トナーがキャリヤの表面に機械的に付着するスベント現象を除いては成化処理を行つたものについては表面の成化皮膜の変化、樹脂コート処理を行つたものについては樹脂のハク離が原因となり表面の化学組成が変化し、その結果キャリヤ抵抗が変化して生ずることが明らかになつた。つまりキャリヤの導電性はキャリヤ表面の組成変化に影響を受けるものであることが判明した。キャリヤ表面の組成変化を防ぐ対策としてはキャリヤの組成を均一にし、

するためZnOの量をあまり多くすることは好ましくない。

X/Y は0.85以下であり、特に $0.42 < X/Y < 0.85$ が好ましい。 0.42 以下ではキャリヤの組成磁化が $40 \text{ emu}/\text{g}$ 以下と小さくなつてしまい好ましくない。適当な導電特性を得べく上記範囲で配合比を適宜選択すればよい。

次にこのキャリヤの製造法について簡単な説明を行う。 $\text{MO}_X(\text{Fe}_2\text{O}_3)_Y$ の組成において X と Y のモル比 X/Y が0.85以下になるよう Fe_2O_3 と MO (最終的に MO となる塗料でもよい)を適当量配合し、盤式ボールミル又は盤式振動ミル等で1時間以上粉砕・混合を行う。次のようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉碎した後 $700\sim1000^\circ\text{C}$ で仮焼を行う。仮焼後さらに盤式ボールミル、盤式振動ミル等で $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、造粒し、 $1050^\circ\text{C}\sim1500^\circ\text{C}$ で2~2.4時間保持する。この焼成物を粉碎

本発明者はこれらの条件を満足させるキャリヤとして $(\text{MO})_X(\text{Fe}_2\text{O}_3)_Y$ の組成において X と Y のモル比 X/Y が0.85以下である造粒を用いたキャリヤが良好であることを見出した。

本発明のキャリヤは

式 $(\text{MO})_X(\text{Fe}_2\text{O}_3)_X$

(式中 M は $\text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Co}$ 及び Mg からなる群から選ばれた1又は2以上の金属を選択する)。

なる組成において X と Y のモル比 X/Y が0.85以下である造粒を用いた電子写真用現像用キャリヤである。 M は $\text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mg}$ を単独に又は適宜組合せて使用する。ただ後者すなわち複合フェライトについては ZnO の量が多くなるとキューリー温度が低下

し分級する。又必要に応じては若干登元を行い又はさらに表面を低溫で再成化させる。さらに必要に応じては樹脂コートを行う。コーティングを行う樹脂は使用するトナーに応じて選択する。このような工程により理想的なキャリヤが得られるが、本製造工程に拘束されるものではない。

本発明によれば、バイアス電圧のリークが発生せず、劣化現象が少なくまた電子写真にエッジのたたない画質を与えるキャリヤが得られる。

本発明のキャリヤは成化処理、樹脂コート処理を行なわないまで従来の粉体を成化処理したものとほぼ同様の導電性を有しており一般的にどのようなトナーとの組合せでも使用可能である。又適宜に登元及び成化処理を行うことにより抵抗を変化させることも可能である。本発明のキャリヤは造粒物であるために空孔を多くもつており樹脂コートを行つた場合樹脂の一端がこの空孔に深く入り込み

キャリヤ表面に強固な樹脂被膜を形成するので機械的衝撃による剥離が極めて少なくなる特徴をもつている。

又造粒キャリヤであるために見掛け密度が小さく(3.5 g/cm^3 以下)、磁気ブラシを回転させるモーターの負荷が小さいこと、規像ボックスの中に入れるキャリヤ量が少なくてすむこともキャリヤとして有利である。

実施例1

NiCO_3 20モル%、 ZnO 25モル%、 Fe_2O_3 55モル%を盤式ポールミルで10時間粉砕・混合し、乾燥させた後950°Cで4時間保持した。これを盤式ポールミルで24時間粉砕し $1.5 \mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーを造粒乾燥し1400°Cで6時間保持した後、粉砕しさらに分級して150~250 Meshとした。

この造粒キャリヤの成分分析を行なつたところ NiO 21モル%、 ZnO 24モル%、 Fe_2O_3 55モル%であった。 X/Y は 0.82 である。

磁気測定を行つたところ 3000 Oe 時の磁化

V でも被膜破壊が生じない。

またこの造粒キャリヤを市販の複写機を用いて複写テストを行つたところライン、ペタ黒部とも鮮明な画像が得られた。

実施例2

NiCO_3 15モル%、 ZnO 20モル%、 Fe_2O_3 5モル%の配合比で実施例1の方法で150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。その組成は NiO 15.5モル%、 ZnO 19モル%、 Fe_2O_3 65.5モル%、 X/Y が 0.53 であった。実施例1と同様に強制劣化テストを行つたところ抵抗値の変化は小さかつた。第2図に結果を示す。また 3000 Oe 時の磁化の値は 75 emu/g であり保磁力、残留磁化は 0 であった。また、被膜破壊電圧は 500 V 以上であった。

複写テストではライン・ペタ黒部とも鮮明であった。

実施例3

NiCO_3 15モル%、 ZnO 15モル%、 Fe_2O_3

の値は 80 emu/g であり保磁力、残留磁化は 0 であった。

この造粒キャリヤ 1.5 kg をポールミルの容器(直径 15 cm、88 rpm、ポールを使用せず)を使用し 100 時間の強制劣化テストを行い第1図の方法により樹脂抵抗の変化を測定した。第1図において 1 は上部電極、2 は中に被測定物を収納する绝缘物筒、3 は下部電極、4 は被測定物、5 は直端電極(定電圧端子)、6 は電圧計、7 は微小電流計である。結果を第2図に示した。第2図から明らかのように本発明のキャリヤの抵抗はきわめて安定していることがわかる。

またバイアス電圧のリーケ特性を知るために第3図の方法により被膜破壊電圧の測定を行つた。第3図において 8 は被測定物を収納する被膜物の容器であり、9 は電極になつてゐる。10 は直端電極であり、11 は被測定物、12 は電圧計である。その結果を第4図に示す。C が本発明のキャリヤであり、500

70 モル%の配合比で実施例1の方法で 150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。その組成は NiO 16モル%、 ZnO 14モル%、 Fe_2O_3 70モル%、 X/Y は 0.43 であった。

この造粒キャリヤの磁気測定を行つたところ 3000 Oe 時の磁化の値は 45 emu/g であり保磁力、残留磁化は 0 であった。実施例1と同様に強制劣化テストを行つたところ被膜破壊電圧は 500 V 以上であつた。また強制劣化テスト、複写テストについても実施例1と同様の結果を得た。

実施例4

CuO 17モル%、 ZnO 23モル%、 Fe_2O_3 60モル%を盤式ポールミルで10時間粉砕・混合し、乾燥させた後900°Cで4時間保持した。これを盤式ポールミルで24時間粉砕し $5 \mu\text{m}$ 以下とした。このスラリーを造粒乾燥し1150°Cで10時間保持した後粉砕しさらに分級して150~250 Mesh とした。

この造粒キャリヤの組成は CuO 17.5モル%

ZnO 21.5 モル%、Fe₂O₃ 61 モル%であつた。

X/Yは0.64である。

3000°の時の磁化の値は63 emu/gであり、保磁力、残留磁化は0であつた。強制劣化テストでは抵抗変化は小さかつた。また絶縁破壊テストにおいて絶縁破壊電圧は500V以上であつた。実写テストも良好であつた。

実施例 5

実施例2の造粒キャリヤを低温(350°C)で1時間水素ガスで還元を行つた。還元前の抵抗は $2.0 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ で還元後の抵抗は $8.5 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ であり低抵抗化していることが判つた。

このキャリヤの磁気測定を行つたところ

3000°の時の磁化の値は75 emu/gであり保磁力、残留磁化は0であつた。実写を行つたところライン・ベタ黒部とも良好な画質が得られた。特にベタ黒部の濃度は還元前に比べ優れていた。

実施例 6

実施例4のキャリヤにアクリル系の樹脂コ

ート処理を行い市販の複写機を用いて10万枚の実写テストを行つた。抵抗値、帯電量は安定しており(第5図)画像濃度の変化も大変少なく、カブリ等の現象は見られなかつた。又copy to copyも良好であつた。

比較例 1

比較品として酸化廃棄物粉(150~250 Mesh)を実施例1と同様にして固有抵抗の測定した。結果を第2図bに示す。本説明の造粒キャリヤに比べ抵抗変化が大きい。

また、絶縁破壊テストの結果、絶縁破壊電圧は150V程度であつた(第4図d)。

比較例 2

NiCO₃ 25モル%、ZnO 25モル%、Fe₂O₃ 50モル%の配合比で実施例1の方法で150~250 Meshの造粒キャリヤを製造した。組成を分析したところX/Yは0.98であつた。

このキャリヤを市販の複写機で実写テストを行つたところ、ベタ黒部の中心の抜けたエッジの立つた画質となつた。固有抵抗の測定

を行つたところ $7.6 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ であつた。

以上を第1表にまとめて記載する。

第1表

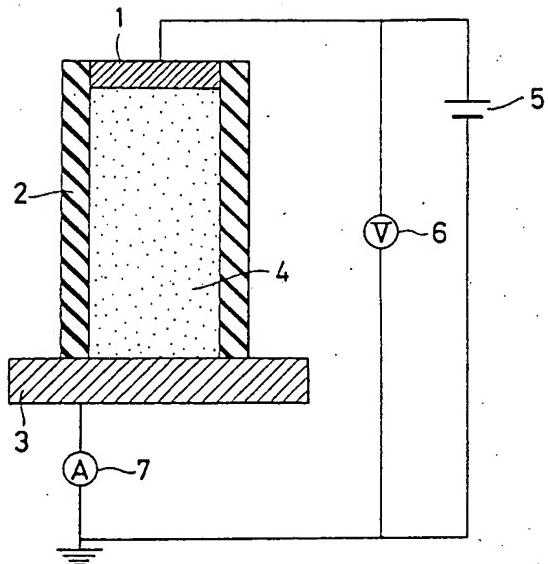
X/Y	劣化テスト 抵抗変化 emu/g	3000° 抵抗 (Ω)	350°C 抵抗 (Ω)	350°C 抵抗 変化	実写		帯電量 変化	絶縁 破壊電圧 V
					ライン 部	ベタ黒 部		
実施例1 0.62	小	80	0	>500	○	○	-	-
実施例2 0.53	小	75	0	>500	○	○	-	-
実施例3 0.43	小	45	0	>500	○	○	-	-
実施例4 0.64	小	63	0	>500	○	○	-	-
実施例5 0.53	-	75	0	>500	◎	○	-	-
実施例6 0.64	-	-	-	-	○	○	小	小
比較例1 -	大	-	-	-	-	-	-	-
比較例2 0.58	-	-	0	150	-	-	-	-
※1 3000°のときの値 ※2 組成中○印に後 ○後 ×不可								

4 図面の簡単な説明

第1図はキャリヤの抵抗測定装置の概念図、第2図は強制劣化試験における抵抗変化を示すグラフである。第3図は破壊破壊電圧測定装置の概念図、第4図は破壊破壊試験結果を示すグラフである。又第5図は実写テストにおける抵抗変化及び帶電量変化を示すグラフである。

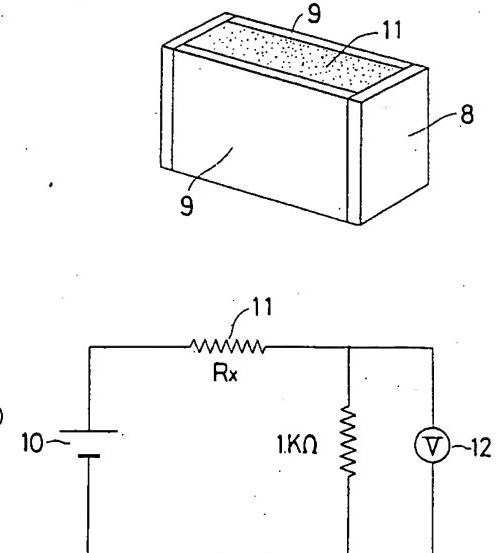
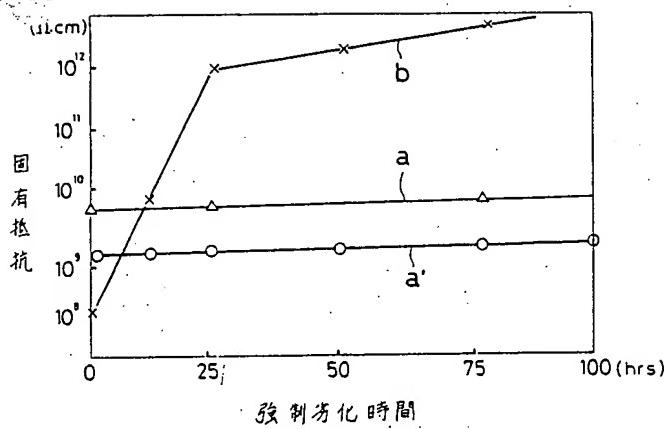
- 1 … 上部電極、2 … 絶縁物筒、3 … 下部電極、
- 4 … 被測定物、5 … 直流電源（定電圧装置）
- 6 … 電圧計、7 … 微小電流計、
- 8 … 絶縁物容器、9 … 電極、10 … 直流電源、
- 11 … 被測定物、12 … 電圧計、
- a … 本発明品、b … 比較品（酸化処理鉄粉）
- c … 本発明品、d … 比較品（酸化処理鉄粉）
- e … 本発明品の現像剤抵抗変化を示すグラフ
- f … 本発明品の帯電量変化を示すグラフ

第1図

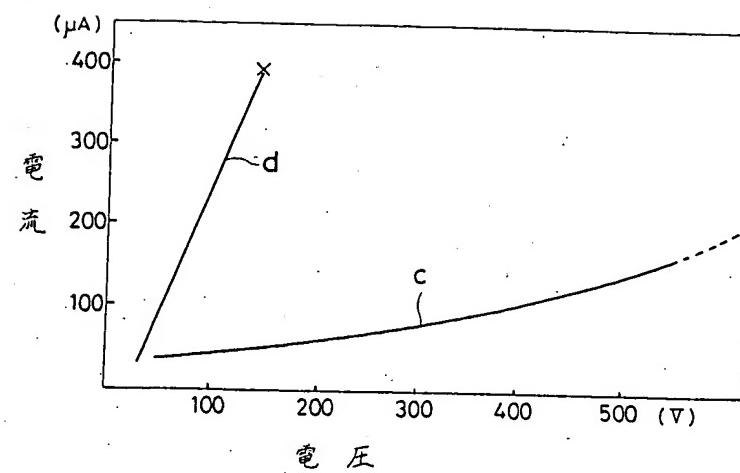


第3図

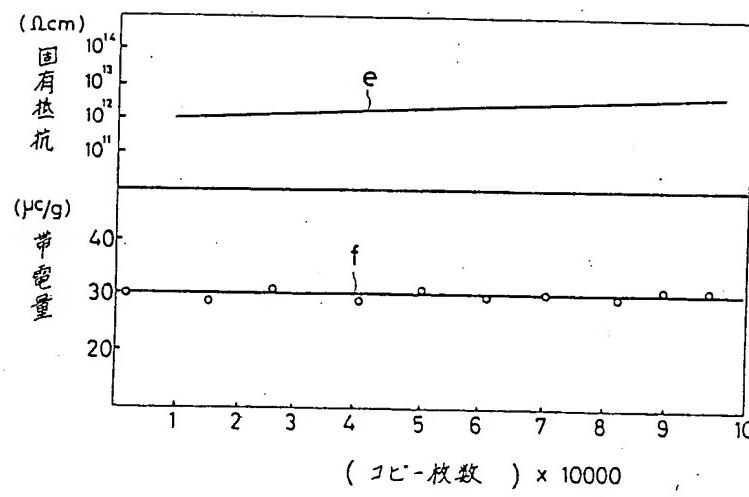
第2図



第4図



第5図



手 帳 溝 正 忠

昭和57年10月13日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1 事件の表示

特願昭57-158207号

2 発明の名称

電子写真現像用キヤリヤ

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本洗粉株式会社

4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号虎ノ門電気ビル

氏名 (6538) 井理士 山下 権

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び

発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第4頁第1行目の「式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y」を「式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y」と補正する。
- (3) 明細書第6頁第20行目の「脂肪」を「樹脂」と補正する。

特許請求の範囲 :

式(MO)_X(Fe₂O₃)_Y

(式中MはLi、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co及びMgからなる群から選ばれた1又は2以上の金属を含む)なる組成においてXとYのモル比X/Yが0.85以下である造粒粉を用いた電子写真現像用キヤリ